

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : **02-192422**(43)Date of publication of application : **30.07.1990**

(51)Int.Cl.

**C03B 8/00**(21)Application number : **01-012530**(71)Applicant : **OHTSU TIRE & RUBBER CO LTD :THE**(22)Date of filing : **20.01.1989**(72)Inventor : **MAKIURA MASAHIITO****(54) PRODUCTION OF POROUS GLASS****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To reuse a waste acid in obtaining porous glass by dissolving an acid-soluble phase of separate-phase glass in an acid, by adding HF to the waste acid to dissolve colloidal silica in the waste acid.

**CONSTITUTION:** Borosilicate glass is heat-treated and separated into a silica phase and an acid-soluble phase. The separate-phase glass is immersed in an acid and the acid-soluble phase is dissolved in the acid to give porous glass comprising the silica phase. Then HF is added to a waste acid prepared in the process and colloidal silica in the waste acid is dissolved. Then the waste acid is reused for acid treatment.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-192422

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

C 03 B 8/00

識別記号

庁内整理番号

6359-4G

⑭ 公開 平成2年(1990)7月30日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 多孔質ガラスの製造方法

⑯ 特 願 平1-12530

⑰ 出 願 平1(1989)1月20日

⑱ 発 明 者 牧 浦 雅 仁 大阪府大阪市大正区北恩加島1-4-5-501

⑲ 出 願 人 オーツタイヤ株式会社 大阪府泉大津市河原町9番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 安田 敏雄

明 細 書

1. 発明の名称

多孔質ガラスの製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 熱処理によってシリカ相と酸可溶相とに分相させたホウケイ酸ガラスを、酸処理して前記酸可溶相を溶解し、酸に難溶のシリカ相から成る多孔質ガラスを製造する方法において、

酸可溶相の溶解処理後の廃酸に、該廃酸中のコロイド状シリカを溶解すべくフッ化水素を添加し、該廃酸を再び酸処理に利用することを特徴とする多孔質ガラスの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は多孔質ガラスの製造方法に関し、特に、分相ガラスの酸可溶相を溶解した後の廃酸の処理方法に関する。

(従来の技術)

多孔質ガラスは、直径が数十～数万人の細孔を無数にもったガラスで、高ケイ酸質であるため、

耐化学性、耐熱性に優れ、ガラスフィルターとして分離、ろ過などに広く使用されている。

前記多孔質ガラスは、通常、下記の方法によって製造される。まず、分相する組成のガラス、たとえば、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系のホウケイ酸塩ガラスを作成し、使用目的に応じて所定の形状に成形する。次に該ガラスを加熱処理することによって酸に可溶の $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 相と難溶の $\text{SiO}_2$ 相とに分相し、さらに、酸処理によって酸中に $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 相を溶出処理する。この際、 $\text{SiO}_2$ 相は酸にほとんど溶けずに元の形状を保ったまま残留して、三次元網目構造を有し、 $\text{SiO}_2$ を主成分とした多孔質ガラスが得られる。

前記多孔質ガラスの細孔径は基礎ガラス(上記では、ホウケイ酸塩ガラス)の熱処理により、数十から数万人まで変化させることができ、比較的均一な細孔径が得やすいという特徴がある。また、基礎ガラスの組成を変えることにより種々の組成の多孔質ガラスを得ることかできる。たとえば、 $\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系ガラスを原料とした $\text{SiO}_2$

—  $Al_2O_3$ 、系多孔質ガラスや  $Na_2O-B_2O_3-GeO_2-SiO_2$  系ガラスを原料として得られる  $SiO_2-GeO_2$  系多孔質ガラスなどが知られている。

ところで、既述の多孔質ガラスの製造方法において、分相によって生成した  $Na_2O-B_2O_3$  相中にも  $SiO_2$  が少量含有されているため、該  $SiO_2$  が酸溶出処理時にコロイド状シリカとなって多孔質ガラスの細孔中に沈積する欠点がある。細孔中にコロイド状シリカが沈積すると、細孔容積を減少させ、細孔径も均一とならないので流体の多孔体透過速度を低下させるなど、該多孔質ガラスを分離膜やろ過材として使用する場合に大きな障害となる。

上述のコロイド状シリカを除去するために種々の方法が提案されている。たとえば、酸処理後のコロイド状シリカを含む多孔質ガラスを、アルカリ液に浸漬してコロイド状シリカを除去する方法がある。しかし、同法では、多孔質ガラスが耐アルカリ性に欠けるような組成では使用するアルカリ液によって  $SiO_2$  から成る多孔質ガラスそのものが侵食されるため、十分な強度を有する多孔質ガ

ラスを得るのは困難である。このため、通常、酸処理の際に多量の酸を用いて、 $SiO_2$  の溶解量を増加すると共に酸中に流出させる方法が用いられている。

## 特開平2-192422 (2)

(発明が解決しようとする課題)

しかし、酸を多量に用いる場合には、処理する分相ガラス 1 g 当り 200~2000 ml と多量の酸を消費するため、生産性が極めて悪く、廃酸の処理の問題もあり、コストが高くつく欠点がある。

本発明は上述の問題点に鑑みてなされたもので、多孔質ガラスを製造するに際し、酸処理における生産性を向上し、生産コストを低減することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

上記目的を達成するために成された本発明は、熱処理によってシリカ相と酸可溶相とに分相させたホウケイ酸ガラスを、酸処理して前記酸可溶相を溶解し、酸に難溶のシリカ相から成る多孔質ガラスを製造する方法において、

酸可溶相の溶解処理後の廃酸に、該廃酸中のコ

ロイド状シリカを溶解すべくフッ化水素を添加し、該廃酸を再び酸処理に利用することを発明の構成としている。

(作 用)

本発明によれば、酸可溶相の溶解処理後の廃酸に、フッ化水素を添加し、廃酸中のコロイド状シリカと反応させて、酸に可溶のヘキサフルオロケイ酸 ( $H_2SiF_6$ ) を形成させるので、廃酸中のコロイド状シリカが廃酸中に溶解されて除去される。従って、フッ化水素を添加処理した廃酸を再び酸可溶相の溶解処理に使用することができる。

(実施例)

まず多孔質ガラスの製造方法について以下に記述する。

本発明に使用する基礎ガラスの組成は、熱処理によって酸に難溶の  $SiO_2$  化合物相と酸可溶相とに分相するものであればよい。たとえば、既述の  $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$  系のホウケイ酸ガラス、 $SiO_2-CaO-Al_2O_3-B_2O_3$  系ガラスあるいは  $Na_2O-B_2O_3-GeO_2-SiO_2$  系ガラスなどである。例えば、前

記  $SiO_2-CaO-Al_2O_3-B_2O_3$  系ガラスの組成として、

主成分が重量%で、

$CaO$  : 8~25%、 $B_2O_3$  : 8~30%  
 $SiO_2$  : 45~70%、 $Al_2O_3$  : 5~15%

のものを利用できる。

前記基礎ガラスを所定の形状に成形した後、600~800℃の温度で所定時間保持して(熱処理)、主成分が  $SiO_2$  から成る酸難溶相と酸可溶相とに分相した分相ガラスを得る。前記熱処理は、多孔質ガラスの性質を決定するうえで重要な工程である。たとえば、熱処理温度が高すぎると基礎ガラスの成形体に変形し易く、ガラスが融着したりする。また、一般に、熱処理温度が高くなる程多孔質ガラスの細孔径を増大する。従って、熱処理条件を種々選択することによって、生成する分相の形状を制御し、該分相の酸可溶相を酸処理することによって、適宜の性質の多孔質ガラスを得ることができる。

前記酸処理は、上記分相ガラスを、通常、0.25

～2 規定濃度の塩酸、硝酸あるいは硫酸に浸漬し、たとえば60～90℃の温度で前記酸可溶相を溶解して多孔質ガラスを得る工程である。この際、形成された細孔中にコロイド状シリカが沈積しない様、分相ガラス1g当り200～2000mlの酸を使用して、 $SiO_2$ の溶解量を増加すると共に酸中に流出させる。

熱処理によって得られた多孔質ガラスは、通常、水洗、乾燥あるいは必要に応じて表面処理、熱処理などを施して製品とされる。

ところで、前述の酸処理に使用した多量の酸は、従来、使用後、中和処理などを施した後、廃棄されていた。該廃酸中には、酸処理の際に酸中に流出したコロイド状シリカが多量に含まれているため、仮に再使用しても、多孔質ガラスの酸可溶相中の $SiO_2$ に加えて、廃酸中のコロイド状シリカも多孔質ガラスの細孔中に沈積するので、細孔容積が小さく、細孔径も均一でない多孔質ガラスしか得られないからである。

本発明では、上述の廃酸中のコロイド状シリカ

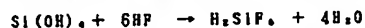
に当っては、ガラス組成によって多少異なるが、非常に少量添加すればよいので、前記市販品をさらに希釈して用いれば、取り扱い上の安全性が高くなるので好ましい。

また、フッ化水素酸の廃酸に対する添加量は、あらかじめ廃酸中のコロイド状シリカの含有量を適宜の方法で測定し、該測定値と化学量論的に対応する量に対し60～150%とするのがよい。前記コロイド状シリカの含有量の測定方法としては、たとえば、モリブテンプルー法によって廃酸中のSi濃度を測定し、該測定Si値を全量コロイド状シリカのSi値としてコロイド状シリカ量を換算する方法がある。

前記フッ化水素酸の添加量がコロイド状シリカの量より多い場合には、処理廃酸の再使用時に、該廃酸中に含まれるフッ化水素酸によって多孔質ガラスの $SiO_2$ が浸食され易くなる。一方フッ化水素酸の添加量は少ない場合には、処理廃酸中にコロイド状シリカが残留し易くなる。

尚、上述の処理廃酸の使用に際してフッ化水素

を除去するために、廃酸にフッ化水素を添加する。コロイド状シリカとフッ化水素は下記の式によりヘキサフルオロケイ酸( $H_2SiF_6$ )を生成する。



上式で生成したヘキサフルオロケイ酸は酸に可溶であり、酸中で次式に示す様に、水素イオンとヘキサフルオロケイ酸イオンに解離して存在している。



従って、廃酸にフッ化水素を添加することによって、廃酸中のコロイド状シリカを溶解除去することができる。また、フッ化水素で処理した処理廃酸中のヘキサフルオロケイ酸は、分相ガラスの酸処理の際に特に障害とはならないので、該処理廃酸を酸処理に再使用することができる。

本発明で廃酸に添加するフッ化水素は、常温で気体状で、極めて毒性が強いので、フッ化水素の水溶液であるフッ化水素酸を使用するのが望ましい。フッ化水素酸は、46～50%水溶液が市販されているので好適である。また、上述の廃酸の処理

酸の添加に加えて、該処理廃酸の規定濃度を、最初の酸処理時の規定濃度になる様新たに酸を加えて酸濃度を調整したうえで使用するのが望ましい。

以下に具体的実施例を示す。

- (1) 基礎ガラスとして主成分が重量比で、



であるガラスを溶製した。

- (2) 前記溶融物を急冷して基礎ガラスを得た。

- (3) 上記で得た基礎ガラスを600℃で12時間保持して分相ガラスを得た。

- (4) 前記分相ガラスを0.5 規定濃度の塩酸に浸漬し、70℃で4時間酸処理を行い、酸可溶相（この場合、ホウ酸カルシウム相）を溶出処理して多孔質ガラスを得た。このとき使用した塩酸は分相ガラス1gに対し1000mlであった。

- (5) 上記で得た多孔質ガラスを水洗、乾燥して製品とした。

- (6) 前記(4)の酸処理で得た廃酸中のSiをモリブテンプルー法により測定し、このSi量を全量コロイド状シリカ量として換算し、該換算値に対応

(4)

特開平2-192422 (4)

第 1 表

	廃酸へのフッ化水素水 添加量 (mℓ/g)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	細孔容積 (cm <sup>3</sup> /g)
実施例	0.3	635	0.532
比較例1	0.1	667	0.462
比較例2	0.5	559	0.556
比較例3	初回酸処理	644	0.556

するフッ化水素水 (23%水溶液) の添加量として分相ガラス 1 g 当り 0.3 mℓ を得た。

(7) 廃酸に上記のフッ化水素水を添加混合した後、該処理廃酸を用いて、再び同一組成の分相ガラスを(4)、(5)の操作によって酸処理して多孔質ガラスを得た。

図 1 は上記操作によって得た多孔質ガラスの細孔分布を示したもので、本実施例を一点鎖線で示している。また、比較例として、最初の酸処理で得た多孔質ガラスの細孔分布を実線で、フッ化水素水添加量が分相ガラス 1 g 当り 0.1 mℓ および 0.5 mℓ の廃酸を再使用して得た多孔質ガラスの細孔分布をそれぞれ点線および二点鎖線で示した。

また、第 1 表は上記各多孔質ガラスの比表面積と細孔容積を示している。

次 業

尚、第 1 図および第 1 表において、多孔質ガラスの比表面積はガス吸着法 (いわゆる B E T 法) によって求めた。細孔分布は、いわゆる B J H 法に基づく細孔分布自動測定装置により測定した。また細孔容積は吸着法 (飽和圧で吸着された気体容積を液体容積に変換) により測定した。

第 1 図および第 1 表によれば、廃酸中のコロイド状シリカに対して適正量のフッ化水素水を添加した本実施例の処理廃酸を用いて酸処理した場合、初回酸処理時とほぼ同等の細孔分布、細孔容積および比表面積を有する多孔質ガラスが得られ、本実施例の処理廃酸が、分相ガラスの酸処理において、未使用の酸と同等の溶解力を有することが認

められた。

また、フッ化水素水の添加量が適正量に対して 33% と少ない比較例 1 は、細孔径が均一でなく、コロイド状シリカの沈積によって細孔容積が減少した。一方、フッ化水素水の添加量が適正量に対して 167% と多い比較例 2 はフッ化水素によって多孔質ガラスが浸食されたため、細孔径が大きくなると共に比表面積が減少した。

第 2 図は、本実施例の他の比較例を示したもので、前記(4)の操作で得た廃酸を、そのまま、および、酸の規定濃度を初回酸処理時の濃度となる濃調整した酸を使用して、前記(4)、(5)の操作を行って得た多孔質ガラスの細孔分布をそれぞれ点線および一点鎖線で示している。また、参考のため前記比較例 3 の最初の酸処理で得た多孔質ガラスの細孔分布を実線で示している。

第 2 表は、上記各多孔質ガラスの比表面積と細孔容積を示している。

第 2 表

	廃酸の規定濃度の調整	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	細孔容積 (cm <sup>3</sup> /g)
比較例3	初回酸処理	644	0.556
比較例4	未調整	645	0.465
比較例5	調整	630	0.426

第 2 図および第 2 表より、廃酸をそのまま、あるいは酸濃度を調整して再使用しても、既述の通り、コロイド状シリカが細孔中に沈積するため、細孔径が不均一で細孔容積の小さい多孔質ガラスしか得られない。

(発明の効果)

上述のように、本発明では、分相ガラスの酸可溶相を酸溶解して多孔質ガラスを得るに際して、前記酸可溶相の溶解処理後の廃酸にフッ化水素を添加することによって、廃酸中のコロイド状シリカを溶解して除去することができるので、廃酸を再び酸可溶相の溶解処理に使用することができる。

従って、酸溶解時に使用する多量の酸が再利用できるので、酸の総使用量が激減し、多孔質ガラ

特開平2-192422 (5)

スの製造コストの低減に対して極めて大きな効果を有する。

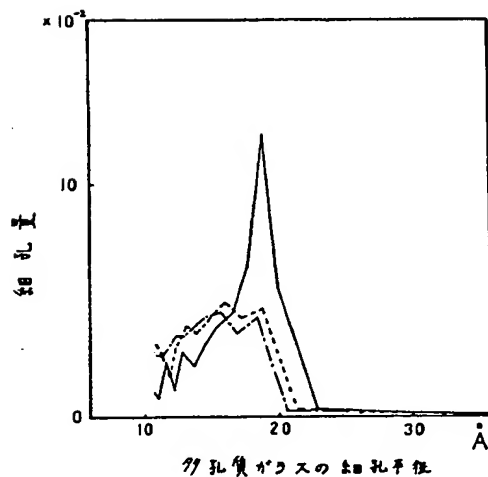
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に係る実施例によって製造した多孔質ガラスおよび比較例の多孔質ガラスの細孔分布を示す説明図、第2図は他の比較例の多孔質ガラスの細孔分布を示す説明図である。

特許出願人 オーツタイヤ株式会社  
代理人 弁理士 安田 敏 雄



第2図



第1図

